

ZIRCONIA-BASED COMPOSITE CERAMIC SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP5246760
Publication date: 1993-09-24
Inventor(s): NAWA MASAHIRO; others: 04
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP5246760
Application Number: JP19920117723 19920511
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/48
EC Classification:
Equivalents: JP2659082B2

Abstract

PURPOSE:To enhance the strength and toughness of a zirconia-based ceramic sintered compact.

CONSTITUTION:This composite ceramic sintered compact is composed of partially stabilized zirconia matrix grains contg. 5-30mol% CeO₂ and a dispersed phase of fine particles of one or more among Al₂O₃, SiC, Si₃N₄ and B₄C or one or more of the carbides nitrides or borides of the groups IVa, Va and VIa elements of the periodic table. The fine particles have a higher m.p. than the sintering temp. of the zirconia matrix and the dispersed phase has been dispersed as a second phase in the matrix grains. When this sintered compact is produced, a powdery mixture contg. partially stabilized zirconia powder contg. 5-30mol% CeO₂ and the above-mentioned fine particles having $\leq 1\mu\text{m}$ average particle diameter is sintered at a temp. below the m.p. of the fine particles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-246760

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 9 月 24 日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/48

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平4-117723

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 5 月 11 日

(31) 優先権主張番号 特願平3-127132

(32) 優先日 平 3 (1991) 5 月 30 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平3-231598

(32) 優先日 平 3 (1991) 9 月 11 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(71) 出願人 591013230

新原 皓一

大阪府枚方市香里ヶ丘 9 - 7 - 1142

(72) 発明者 名和 正弘

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 ロナルド・アンダーウッド

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 成示 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製法

(57) 【要約】

【目的】 ジルコニア系セラミック焼結体の強度と靱性を高めること。

【構成】 CeO_2 を 5 ~ 30 モル % 含む部分安定化ジルコニアマトリックス粒子内に、第 2 相として、前記ジルコニアマトリックスの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、若しくは B_4C 又は周期律表の IVa、Va、VIa 族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる微粒子の分散相を分散させて複合セラミック焼結体を構成する。この焼結体の製法は、 CeO_2 を 5 ~ 30 モル % 含む部分安定化ジルコニア粉末と、平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の前記の微粒子とを含む混合粉末を、前記微粒子の融点よりも低い温度で焼結して製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CeO_2 を5～30モル%含む部分安定化ジルコニアマトリックス粒子内に、第2相として、前記ジルコニアマトリックスの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 若しくは B_4C 又は周期律表のIVa、Va、Vla族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる微粒子の分散相を有することを特徴とするジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項2】 複合セラミック焼結体中のジルコニアの結晶相が、主として正方晶または正方晶と立方晶からなる請求項1記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項3】 上記分散相の含有量が0.5～50容量%である請求項2記載のジルコニア系複合セラミック焼結体。

【請求項4】 CeO_2 を5～30モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 若しくは B_4C 又は周期律表のIVa、Va、Vla族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる、平均粒径が1 μm 以下である微粒子を含む混合粉末を、前記の平均粒径が1 μm 以下である微粒子の融点よりも低い温度で焼結することを特徴とするジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項5】 上記の混合粉末を用いて得られる成形体を、単斜晶ジルコニア粉末に埋め込んで焼結することを特徴とする請求項4記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【請求項6】 上記の混合粉末が CeO_2 を5～30モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末とを含む混合粉末であり、この混合粉末を、1000℃以上、焼結温度以下の温度で仮焼した後、粉碎して得られた仮焼粉末を焼結することを特徴とする請求項4又は5記載のジルコニア系複合セラミック焼結体の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、例えば構造用材料などに好適なジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 多結晶セラミック焼結体は、優れた耐熱性、耐磨耗性及び耐食性を有するため、自動車エンジン用ターボチャージャーロータ、種々の刃物類、切削バイト、メカニカルシール、スポーツレジャー用品等の幅広い用途で使用されつつある。しかし、セラミックは本来共有結合性やイオン結合性が強く、金属材料のように転移または塑性変形等を示さないため、クラックの先端の応力集中を緩和できず、材料中の微細な欠陥や表面傷を起点として容易に破断する。このようにセラミックは靱

性が低く非常に脆いため、大型の部品や複雑な形状を有する部品の構成材料としては適切でなく、自ずと成形品の形状や寸法などに制限が加わるのが実情である。

【0003】 そこで、このセラミックの脆さを改善するために、セラミック焼結体のマトリックスに粒子及びウィスカー等を分散させて、クラックの進展を阻止することにより、靱性と強度の向上をはかる試みがなされている。この強靱性の向上をはかる有効な手段として追究されているセラミックの複合化は、粒子分散からウィスカー分散及び繊維強化へ、また、多結晶セラミックの粒界を複合化するマイクロ複合から、粒内を複合化するナノ複合へと移行している。なかでも、セラミックの最小構成単位である結晶粒自身を複合化したナノ複合材料は、高強度化及び高温域での強度改善に著しい効果があることが報告されている。

【0004】 例えば、酸化物セラミックをマトリックスとする系では、特開昭64-87552号に、 α -アルミナマトリックスの粒内を SiC 微粒子で複合化したアルミナ焼結体は高強度化及び高温域での強度改善に効果があることが述べられている。この他にも、同様の手法で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 MgO/SiC 系ナノ複合材料は高強度を示すことが知られている。さらに、非酸化物セラミックをマトリックスとする系について一例を挙げると、「粉末および粉末冶金、Vol.36, p236～p243 (1989)」の文献に $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ をアンモニアと水素の雰囲気中でCVD法により非晶質の Si-C-N の複合粉末を得、この複合粉末を出発原料として Si_3N_4 マトリックス粒子内に、 SiC 粒子が分散した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ のナノ複合材料は高強度化されていることが報告されている。

【0005】 これらの複合セラミック焼結体のうち、マイクロ複合材料においては、 ZrO_2 粒子、及びウィスカー等で複合した系では、10MPa $\text{m}^{1/2}$ 程度の破壊靱性値を示し、また、 SiC 等の長繊維で複合した系では、20～30MPa $\text{m}^{1/2}$ にも及ぶ高い破壊靱性値を達成する。しかし、強度は多結晶セラミックマトリックス単体の5～6割程度の向上にとどまり、さらなる強度の向上が望まれている。

【0006】 一方、ナノ複合材料においては、強度の向上は高温域を含めて認められるものの、靱性の改善は多結晶セラミックマトリックスの3～4割程度の向上で、マイクロ複合材料のような大きな靱性向上の寄与は認められない。

【0007】 このように、多結晶セラミック複合材料においては、強度及び靱性のさらなる向上が期待されていて、安定化剤として CeO_2 を添加した部分安定化ジルコニア焼結体においても強度及び靱性の向上した焼結体が求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、高強度及

び高靱性を有するジルコニア系複合セラミック焼結体及びその製法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】ジルコニア系複合セラミック焼結体に関する発明は、 CeO_2 を5～30モル%含む部分安定化ジルコニアマトリックス粒子内に、第2相として、前記ジルコニアマトリックスの焼結温度よりも高い融点を持ち、且つ Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、若しくは B_4C 又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる微粒子の分散相を有していることを特徴とするものであり、このジルコニア系複合セラミック焼結体の製法に関する発明は CeO_2 を5～30モル%含む部分安定化ジルコニア粉末と、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、若しくは B_4C 又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である微粒子とを含む混合粉末を、前記の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である微粒子の融点よりも低い温度で焼結することを特徴とするものである。

【0010】以下、この発明を詳細に説明する。本発明におけるセラミックマトリックスを構成する部分安定化ジルコニアは、 CeO_2 を5～30モル%含んでいることが重要である。この範囲であれば、ジルコニアは主として正方晶、または正方晶と立方晶の混合相からなり、高い強度が得られるので好ましく、 CeO_2 が5モル%より少ないと、準安定相である正方晶化が不十分となり、また、30モル%を越えると、立方晶の量が増加し、その結果充分な強度が得られなくなるので好ましくない。

【0011】また、 CeO_2 を安定化剤とした部分安定化ジルコニアの粉末を得る方法としては、安定化剤とジルコニアの粉末とを混合する方法、 Ce と Zr とを含む水溶液を用いて湿式合成法により粉末を得る方法等がある。本発明の部分安定化ジルコニアの粉末は常圧焼結、加圧焼結等により緻密化され、焼結過程で分散相を大半マトリックスの粒子内に取り込むためには、焼結中に粒子成長するものでなければならない。一方、このマトリックスに分散される微粒子は、焼結後に微粒子として分散しているためには、該マトリックスの焼結温度より高い融点を持つ微粒子に限定される。そして、本発明者等はこのような高い融点を持つ微粒子としては各種の金属があることを見出したので平成3年特許願第235446号として既に特許出願を行ったが、さらに金属の微粒子以外に Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、若しくは B_4C 又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる微粒子も前記金属の微粒子と同様の効果があることを見出し本発明に到ったものである。

【0012】そして、前記の微粒子は焼結過程でマトリックス粒子内に取り込まれるためには微細なものでなければならず、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、また、焼結後にマトリックス粒子内にすべて分散していることが望ましいが、一部マトリックスの粒界にあってもかまわない。本発明におけるセラミックマトリックスを構成する部分安定化ジルコニアに対する前記の微粒子の分散相の添加量は、添加後の総量に対し0.5～50容量%が望ましく、さらに好ましくは2.5～30容量%である。すなわち、分散相が2.5容量%以下では強度向上の効果が少なく、30容量%以上では緻密化が次第に困難となり、緩やかに強度低下を示すようになる。さらに50容量%を越えると、複合焼結体の相対密度が95%以下になり緻密な焼結体を得ることが困難となり、その結果著しい強度劣化を示すようになる。

【0013】なお、マトリックスと分散相の組合せを熱膨張係数の関係で触れると、マトリックスよりも熱膨張係数の小さい分散相が分散されていると、さらにマトリックスの強靱性の向上に有効に寄与する点で好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。本発明のマトリックスである CeO_2 を安定化剤とした部分安定化ジルコニアは、通常、熱膨張係数が大きく、上記に示した分散相は、マトリックスよりも小さい熱膨張係数を有する点をも満足する。

【0014】次に本発明に係るジルコニア系複合セラミック焼結体の強靱化の改善効果のメカニズムについて考察を加える。

【0015】マトリックスを構成する CeO_2 系部分安定化ジルコニアセラミックの粒内あるいは一部粒界に分散された微粒子は、焼結の過程でセラミックの粒が異常に成長するのを抑制する作用を有し、その結果、マトリックスは微細な組織で構成され、破壊源寸法の減少をもたらす強度が大幅に上昇する。加えてセラミックのマトリックスに分散した微粒子によりクラックの進展過程において、クラックの先端が湾曲（ボーイング）、あるいは偏曲（ディフレクション）されることにより、焼結体の靱性が向上する。

【0016】さらに、マトリックスを構成する CeO_2 系部分安定化ジルコニアセラミックの粒内あるいは一部粒界に分散された微粒子がマトリックスを構成するセラミックよりも熱膨張係数が小さい系では、分散された微粒子は強度及び靱性の向上に、より有効に作用する。セラミックと微粒子との熱膨張率が一致していない場合は、焼結後の冷却過程において、マトリックス内及び微粒子の周辺に残留応力場が形成され、この残留応力場がクラックの進展経路に影響を与える。すなわち、微粒子がセラミックよりも熱膨張係数が小さいと、焼結後の冷却過程において微粒子の周辺に引張応力が発生し、微粒子の周辺には残留引張応力場が形成されるので、クラックは微粒子に引き寄せられるように進展し、その結果と

してセラミックの粒内破壊が誘導される。このように、クラックは微粒子に衝突して進む確率が増えるので、クラックの進展が有効に阻止されるのである。併せて、マトリックス中に分散された微粒子の軸方向には、残留圧縮応力が焼結後の冷却過程において発生し、これによりセラミックの結晶粒自身が大幅に強化されるので、一層の強度改善が達成されるのである。

【0017】上記した本発明に係るジルコニア系複合セラミック焼結体を得るための製法として、 CeO_2 を5～30モル％含む部分安定化ジルコニア粉末と、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 若しくは B_4C 又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である微粒子とを含む混合粉末を、前記の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である微粒子の融点よりも低い温度で焼結する点に、製法上の特徴を有する。そして、この混合粉末は、原料粉末である CeO_2 系部分安定化ジルコニア粉末と分散相である平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子とを所定量配合したものをエタノール、アセトン、トルエン等を溶媒として湿式ボールミル混合し、次いで乾燥する方法等により得られる。

【0018】本発明では、上記の混合粉末を常用の成形法である乾式プレスあるいは射出成形法等により所望の形状に成形し、さらに、常圧焼結、真空焼結、ガス圧焼結、ホットプレス焼結、又は熱間静水圧加圧焼結(HIP)等により焼結して、緻密化された焼結体を得る。なお、成形と焼結は、別々に行ってもよく、同時でもよく、制限はない。

【0019】また、焼結の雰囲気は、部分安定化ジルコニアの原料粉末並びに Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 及び B_4C 並びに周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物及びほう化物の酸化を防ぐため、真空、窒素ガス、アルゴンガスの如き不活性ガス雰囲気が適当である。また、熱間静水圧加圧焼結では、予め常圧焼結、ホットプレス等で開気孔の少ない予備焼結体を作製し、これを熱間静水圧加圧処理する方法あるいは成形体に金属やガラスで気密シールを施してカプセル化し、これを熱間静水圧加圧処理する方法のいずれも適用できる。

【0020】ジルコニア系複合セラミック焼結体の製法において、上記の混合粉末を用いて得られる成形体を、単斜晶ジルコニア粉末に埋め込んで焼結するようにすると、より緻密な焼結体を得ることができるので望ましい。この場合の成形体を得る方法については、特に限定はなく、乾式プレスあるいは射出成形法等により所望の形状に成形すればよい。そして、この場合の焼結については、得られた成形体を単斜晶ジルコニア粉末に埋め込んだ状態で、焼結条件に耐える容器内に挿入し、その後、容積一定、あるいはわずかの加圧条件下で焼結するようにすればよい。単斜晶ジルコニア粉末は、約 1170°C

以上、 2370°C 以下の温度範囲では高温安定相である正方晶ジルコニア粉末となり、約 1170°C 以下の温度域では単斜晶ジルコニアに結晶変態し、この結晶変態時に約4%の体積膨張を示すという性質を有している。従って、成形体を単斜晶ジルコニア粉末に埋め込んだ状態で行なう焼結をこの結晶変態温度以上で行えば、疑似熱間静水圧加圧焼結(疑似HIP焼結)を行ったことになり、熱間静水圧加圧焼結と類似の効果が達成され、より緻密な焼結体を得られるようになるのである。さらに、従来、安定化剤である CeO_2 はカーボン雰囲気中等の還元雰囲気中では還元されて Ce_2O_3 となりやすく、そのために、還元雰囲気中で焼結した場合には焼結後の結晶相が正方晶となりにくいという問題や、焼結体が割れる問題等が生じるので、カーボン雰囲気中等の還元雰囲気中での焼結は一般的に困難であったが、成形体を単斜晶ジルコニア粉末に埋め込んで焼結すると、焼結時にカーボンヒーター等のカーボン源と焼結体とを遮断できるので、 CeO_2 の還元を抑制でき、従来の CeO_2 の還元に伴う問題を改善できるという効果もある。

【0021】また、アルミナ粒子分散型の複合セラミック焼結体の場合には、分散種であるアルミナ粒子の原料として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いることは一次粒子径が非常に細かいので好ましいが、反面、大きな比表面積を有し、かさ高いため、常用の成形法(乾式プレス法、あるいは射出成形法等)で所望の形状を付与することが困難であるという問題があった。そこで、このような $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いる場合の製法について検討したところ、 CeO_2 を5～30モル％含む部分安定化ジルコニア粉末と、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末とを含む混合粉末を、 1000°C 以上、焼結温度以下の温度で仮焼した後、粉碎して得られた仮焼粉末を焼結するようにすると、常用の成形法で所望の形状を付与することが可能となり、緻密な焼結体を得ることができるように見えることを見出した。この場合の仮焼温度としては、 $\gamma\text{-}\alpha$ 転移温度(約 1000°C)以上であり、仮焼後に粉碎しやすいようにする観点から、 1300°C 以下であることが好ましい。

【0022】

【実施例】

(実施例1～6及び比較例1～2) CeO_2 を表1に示すごとく5～35モル％含む部分安定化ジルコニア粉末に、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、純度98%以上の $\beta\text{-SiC}$ の微粒子を5容量％添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。得られた粉末を静水圧プレスにより $\phi 60\text{mm}$ 、厚さ5mmの円盤状成形体とし、アルゴン雰囲気中、焼結温度 1600°C 、保持時間2時間の条件下で焼結した。

【0023】これらの焼結体は相対密度99%以上、気孔率1%以下の緻密なものであり、走査型電子顕微鏡、

及び透過型電子顕微鏡による観察により、SiCの微粒子が部分安定化ジルコニア粒内に存在していることが確認された。

【0024】次いで、前記の円盤状の焼結体から切断、研削加工して、 $4 \times 3 \times 3.5$ mmの試料を作製し、この試料につき、JIS R1601により、室温における3点曲げ強度を測定した。また、前記試料の表面を鏡面に研磨し、JIS R1607によるSEPB法により、破*

* 壊靱性値を測定した。以上の測定結果を表1に示す。

【0025】上記試料をX線回折により、結晶相の同定を行い、次いで各相の割合を定量した。その結果を表1にジルコニアの結晶相として示す。但し、ジルコニアの結晶相の記号については、Tは正方晶、Cは立方晶、Mは単斜晶をそれぞれ表している。

【0026】

【表1】

	CeO ₂ 添加量 モル%	ジルコ ニアの 結晶相	3点 曲げ強度 (MPa)	破壊 靱性値 MPa ^{1/2}
実施例 1	5	T	1050	12.5
実施例 2	8	T	1230	12.2
実施例 3	12	T	1350	10.5
実施例 4	16	T	1200	10.0
実施例 5	20	T	1000	9.7
実施例 6	30	T + C	950	8.0
比較例 1	0	M	200	1.5
比較例 2	35	C	300	1.8

【0027】（実施例7～19）CeO₂を12モル%含む部分安定化ジルコニア粉末に、表2及び表3に示すごとく、平均粒径1 μ m以下の種々の微粒子を5容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。但し、表3で微粒子が2種類の場合は、それぞれの種類を2.5容量%、総量で5容量%となるよう調整した。得られた粉末を高純度アルミナ製モールドを用いて、アルゴン雰囲気中、表2及び表3に

示す焼結温度で、保持時間2時間、プレス圧力30 MPaの条件下で焼結し、 $\phi 5.0$ mm、厚さ4 mmの円盤状成形体を得た。

【0028】これらの焼結体は相対密度99%以上、気孔率1%以下の緻密なものであり、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、表2及び表3に示す種々の微粒子は、部分安定化ジルコニア粒内に存在していることが確認された。また、ジルコニアの結晶相はすべて正方晶であった。

【0029】次いで、前記の円盤状の焼結体から切断、研削加工して、 $4 \times 3 \times 3.5$ mmの試料を作製し、この試料につき、JIS R1601により室温における3点曲げ強度を測定した。また、前記試料の表面を鏡面に研*

*磨しJIS R1607によるSEPB法により破壊靱性値を測定した。以上の測定結果を表2及び表3に示す。

【0030】

【表2】

	微粒子の種類	微粒子の平均粒径 (μm)	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	3点曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
実施例 7	Al_2O_3	0.20	1550	1320	10.0
実施例 8	SiC	0.20	1600	1420	10.5
実施例 9	Si_3N_4	0.35	1600	1350	11.2
実施例 10	B_4C	0.70	1600	1300	10.1
実施例 11	TiC	0.65	1600	1340	11.0
実施例 12	WC	0.50	1600	1280	10.3
実施例 13	TiN	0.65	1600	1320	10.7
実施例 14	ZrB_2	0.60	1600	1310	10.6
実施例 15	TiB_2	0.65	1600	1340	10.9

【0031】

【表3】

	微粒子 の種類	微粒子の 平均粒径 (μm)	焼結 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	3点 曲げ強度 (MPa)	破壊 靱性値 $\text{MPam}^{1/2}$
実施例16	SiC	0.20	1600	1380	10.8
	+ Si ₃ N ₄	0.35			
実施例17	SiC	0.20	1600	1370	10.3
	+ B ₄ C	0.70			
実施例18	TiC	0.65	1600	1300	10.7
	+ WC	0.50			
実施例19	ZrB ₂	0.60	1600	1320	10.8
	+ TiB ₂	0.65			

【0032】（比較例3～15） CeO_2 を12モル%含む部分安定化ジルコニア粉末に添加する微粒子として、表4及び表5に示すごとく、平均粒径 $1\mu\text{m}$ を越える種々の微粒子を用いた以外は実施例7～19と同様にして円盤状成形体を得た。

【0033】次いで、前記の円盤状の焼結体から切断、研削加工して、 $4 \times 3 \times 3.5\text{mm}$ の試料を作製し、この

試料につき、JIS R1601により室温における3点曲げ強度を測定した。また、前記試料の表面を鏡面に研磨しJIS R1607によるSEPB法により破壊靱性値を測定した。以上の測定結果を表4及び表5に示す。

【0034】

【表4】

	微粒子 の種類	微粒子の 平均粒径 (μm)	焼結 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	3点 曲げ強度 (MPa)	破壊 靱性値 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
比較例 3	Al_2O_3	3.0	1550	790	10.8
比較例 4	SiC	2.8	1600	850	11.3
比較例 5	Si_3N_4	3.5	1600	810	12.0
比較例 6	B_4C	2.7	1600	780	10.9
比較例 7	TiC	3.6	1600	805	11.8
比較例 8	WC	2.9	1600	770	10.8
比較例 9	TiN	3.2	1600	790	11.5
比較例 10	ZrB_2	2.5	1600	785	11.4
比較例 11	TiB_2	3.3	1600	805	11.7

【0035】

【表5】

	微粒子 の種類	微粒子の 平均粒径 (μm)	焼結 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	3点 曲げ強度 (MPa)	破壊 靱性値 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
比較例12	SiC	2.8	1600	830	11.6
	+ Si ₃ N ₄	3.5			
比較例13	SiC	2.8	1600	800	11.6
	+ B ₄ C	2.7			
比較例14	TiC	3.6	1600	790	11.3
	+ WC	2.9			
比較例15	ZrB ₂	2.5	1600	795	11.6
	+ TiB ₂	3.3			

【0036】（実施例20～25及び比較例16～17） CeO_2 を12モル％含む部分安定化ジルコニア粉末に、平均粒径0.2 μm 、純度98％以上の β -SiCの微粒子を表6に示すごとく0～60容量％添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトン溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。得られた粉末を高純度アルミナ製モールド

を用いてアルゴン雰囲気中、焼結温度1600 $^{\circ}\text{C}$ 、保持時間2時間、プレス圧力30MPaの条件下で焼結し、 $\phi 50\text{mm}$ 、厚さ4mmの円盤状焼結体を得た。

【0037】これらの焼結体の中でSiCの添加量が50容量％以下のものは、相対密度99％以上、気孔率1％以下の緻密なものであり、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、SiCの微粒子が部分安定化ジルコニア粒内に存在していることが確認された。但し、SiC添加量が30容量％を越えると、添加量の増加に伴い次第に緻密化が困難となる傾向を示し、

60容量％においては、相対密度が95％以下となった。

【0038】次いで、前記の円盤状の焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JIS R1601により室温における3点曲げ強度を測定した。また、前記試料の表面を鏡面に研磨しJIS R1607によるSEPB法により破壊靱性値を測定した。以上の測定結果を表6に示す。

【0039】表6に示した数値を用いて、SiCの添加量の変化に伴う室温における3点曲げ強度の変化を図1に、SiCの添加量の変化に伴う破壊靱性値の変化を図2にそれぞれ示す。なお、焼結体中のSiCの含有量（容量％）を調べたところ、SiCの含有量（容量％）とSiCの添加量（容量％）とはよく一致していた。図1、図2より、SiCの添加量（含有量）が30容量％までは添加量（含有量）の増大と共に、3点曲げ強度、破壊靱性値共に向上し、30～50容量％では、添加量

(含有量)の増大と共に3点曲げ強度、破壊靱性値共に緩やかな減少を示した。そして、添加量(含有量)が60容量%での3点曲げ強度、破壊靱性値は部分安定化ジルコニア単体の3点曲げ強度、破壊靱性値より低い値と*

*なった。
【0040】
【表6】

	S i C 添加量 容量%	3点 曲げ強度 (MPa)	破壊 靱性値 MPa ^{1/2}
実施例20	5	1500	10.6
実施例21	10	1590	11.1
実施例22	20	1680	11.6
実施例23	30	1650	11.4
実施例24	40	1420	10.0
実施例25	50	1000	8.5
比較例16	0	700	8.0
比較例17	60	620	5.2

【0041】(実施例26~34) CeO₂を12モル%含む部分安定化ジルコニア粉末に、表7に示すごとく平均粒径1μm以下の種々の微粒子を5容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。得られた粉末を静水圧プレスによりφ60mm、厚さ5mmの円盤状の成型体を得た。得られた成型体を平均粒径2μmの単斜晶ジルコニア粉末とともに内径65mmの高純度アルミナ製モールドの中に埋め込み、アルゴン雰囲気中で、表7に示す焼結温度で、保持時間3時間の条件下で焼結した。なお、焼結中のアルミナ容器(アルミナ製モールド)内の容器を一定に保つため、上パンチにわずかの荷重(約0.1MPa)を加え

た条件で焼結し、冷却後、単斜晶ジルコニア粉末の中から焼結体を取り出した。

40 【0042】実施例26~34で得られた焼結体は、相対密度99%以上、気孔率1%以下の緻密なものであり、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、表7に示す種々の微粒子が部分安定化ジルコニア粒内に存在していることが確認された。また、得られた焼結体中のジルコニアの結晶相はすべて正方晶であった。

50 【0043】次いで、前記の円盤状の焼結体から切断、研削加工して、4×3×35mmの試料を作製し、この試料につき、JIS R1601により室温における3点曲げ強度を測定した。また、前記試料の表面を鏡面に研

磨しJIS R1607によるSEPB法により破壊靱性 * 【0044】
値を測定した。以上の測定結果を表7に示す。 * 【表7】

	微粒子 の種類	微粒子の 平均粒径 (μm)	焼結 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	3点 曲げ強度 (MPa)	破壊 靱性値 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
実施例26	Al_2O_3	0.20	1550	1280	10.1
実施例27	SiC	0.20	1600	1380	10.6
実施例28	Si_3N_4	0.35	1600	1310	11.3
実施例29	B_4C	0.70	1600	1260	10.1
実施例30	TiC	0.65	1600	1300	11.1
実施例31	WC	0.50	1600	1240	10.3
実施例32	TiN	0.65	1600	1280	10.8
実施例33	ZrB_2	0.60	1600	1270	10.6
実施例34	TiB_2	0.65	1600	1300	10.9

【0045】（実施例35） CeO_2 を12モル%含む部分安定化ジルコニア粉末に、比表面積 $300\text{g}/\text{m}^2$ の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（微粒子）を5容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。得られた混合粉末を大気中、 1200°C で3時間仮焼した後、ジルコニア製ボールとジルコニア容器を用い、24時間乾式粉碎した。こうして得られた仮焼粉末を用いて、静水圧プレスにより $\phi 60\text{mm}$ 、厚さ5mmの円盤状の成型体を得た。得られた成型体を大気中、焼結温度 1550°C 、保持時間3時間の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度99%以上、気孔

率1%以下の緻密なものであり、走査型電子顕微鏡、及び透過型電子顕微鏡による観察により、 Al_2O_3 微粒子が部分安定化ジルコニア粒内に存在していることが確認された。また、得られた焼結体中のジルコニアの結晶相はすべて正方晶であった。

【0046】次いで、前記の円盤状の焼結体から切断、研削加工して、 $4\times 3\times 35\text{mm}$ の試料を作製し、この試料につき、JIS R1601により室温における3点曲げ強度を測定した。また、前記試料の表面を鏡面に研磨しJIS R1607によるSEPB法により破壊靱性値を測定した。以上の測定結果を表8に示す。

【0047】（比較例18）実施例35における仮焼処

理を行わずに、直ちに焼結するようにした他は、実施例35と同様にして焼結体を得たのが比較例18である。

【0048】 CeO_2 を12モル%含む部分安定化ジルコニア粉末に、比表面積 300 g/m^2 の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（微粒子）を5容量%添加したものを、ポリエチレン被覆鉄製ボールとポリエチレン容器を用い、アセトンを溶媒として24時間湿式ボールミル混合した。得られた混合粉末を仮焼処理を行わずに、直ちに静水圧プレスにより成型し、 $\phi 60\text{ mm}$ 、厚さ 5 mm の円盤状の成型体を得た。得られた成型体を大気中、焼結温度 1550°C 、保持時間3時間の条件下で焼結した。得られた焼結体は、相対密度97%以下と緻密化が不十分なものであった。

【0049】得られた焼結体から切断、研削加工して、 $4 \times 3 \times 35\text{ mm}$ の試料を作製し、この試料につき、JIS R1601により室温における3点曲げ強度を測定した。また、前記試料の表面を鏡面に研磨しJIS R1607によるSEPB法により破壊靱性値を測定した。以上の測定結果を表8に示す。

【0050】

【表8】

	3点 曲げ強度 (MPa)	破壊 靱性値 $\text{MPam}^{1/2}$
実施例35	1350	10.2
比較例18	450	8.2

【0051】

【発明の効果】本発明に係るジルコニア系複合セラミック焼結体は、前述のとおり、焼結された部分安定化ジルコニアマトリックス粒子内に、該マトリックスの焼結温度よりも高い融点を持つ微粒子が分散されているので、強度、靱性が向上する。

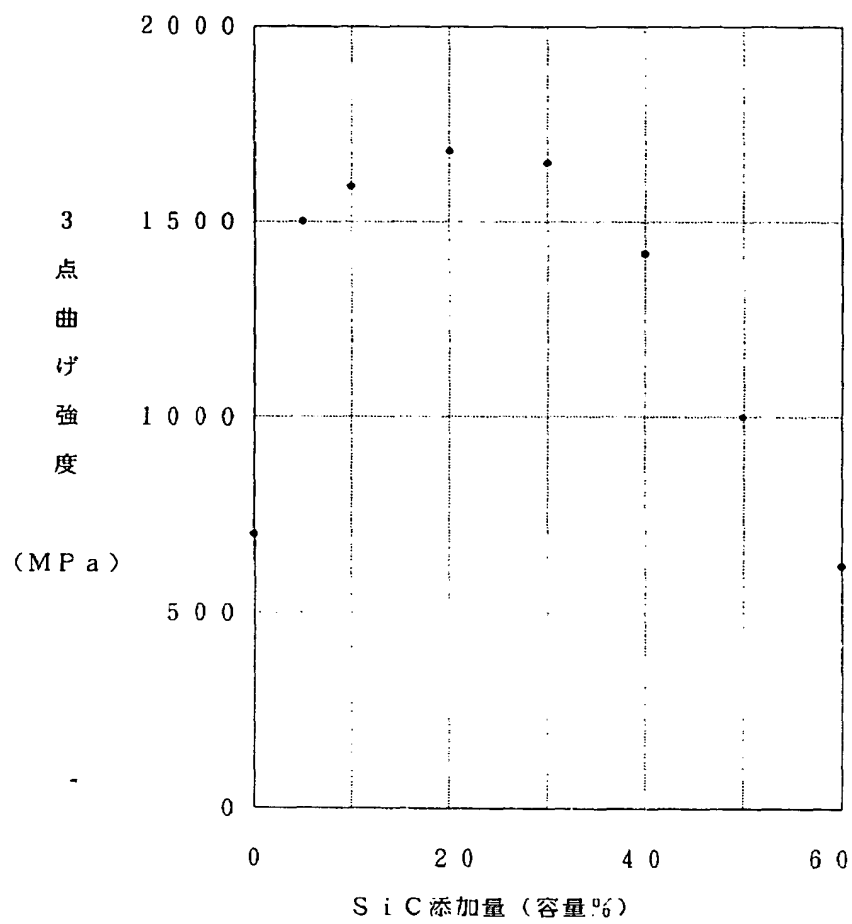
【0052】そして、 CeO_2 を5～30モル%含む部分安定化ジルコニア粉末及び Al_2O_3 、 SiC 、 Si 、 N 、若しくはB、C又は周期律表のIVa、Va、VIa族に属する元素の炭化物、窒化物若しくはほう化物の中から選ばれた少なくとも一種以上よりなる、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粒子とを含む混合粉末を、前記微粒子の融点よりも低い温度で焼結するジルコニア系複合セラミック焼結体の製法によって優れた性能を有するジルコニア系複合セラミック焼結体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

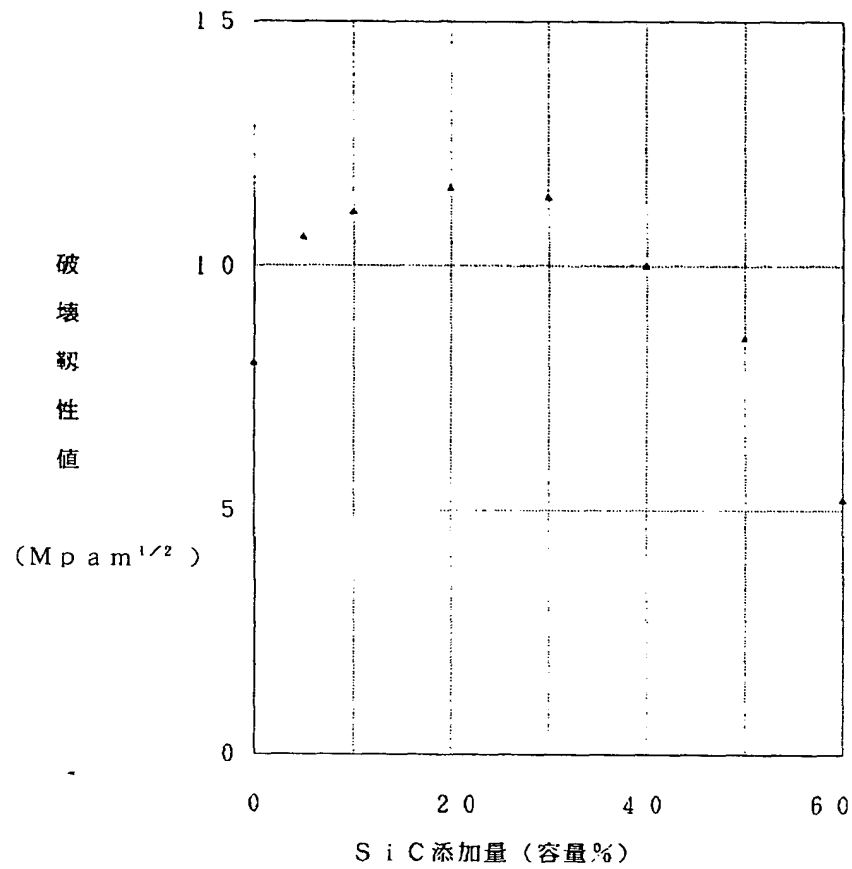
【図1】本発明の実施例20～25及び比較例16～17に係る複合セラミック焼結体についての、 SiC の添加量と室温における3点曲げ強度との関係を示したグラフである。

【図2】本発明の実施例20～25及び比較例16～17に係る複合セラミック焼結体についての、 SiC の添加量と破壊靱性値との関係を示したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 新原 皓一

大阪府枚方市香里カ丘9丁目7番地香里合
同宿舎1142

(72)発明者 中平 敦

大阪府吹田市青山台1丁目2番地C33-
307号

(72)発明者 関野 徹

大阪府豊中市西緑丘2丁目2番3-341号